

HEAT-SENSITIVE RECORDING BODY

Publication number: JP6297860 (A)

Publication date: 1994-10-25

Inventor(s): TOYOFUKU KUNITAKA; IWASAKI AKIKO *

Applicant(s): NEW OJI PAPER CO LTD *

Classification:


- **international:** **B41M5/333; B41M5/337; B41M5/30;** (IPC1-7): B41M5/26; B41M5/30


- **European:** B41M5/333D; B41M5/337D


Application number: JP19930109796 19930414


Priority number(s): JP19930109796 19930414

Also published as:

 EP0620122 (A1)

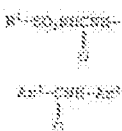
 EP0620122 (B1)

 US5446010 (A)

 DE69400089 (T2)

Abstract of JP 6297860 (A)

PURPOSE:To improve coloring performance, oil resistance and resistance to plasticizer by a method wherein developer contains a compound containing arylsulfonylureide group represented by the specified formula in heat-sensitive coloring layer, which contains dye precursor and the developer and is provided on sheet-like base. **CONSTITUTION:**In heat-sensitive coloring layer containing dye precursor and developer, which colors the dye precursor by reacting with it under heat, as the developer, one containing compound, which contains one or more arylsulfonylureide groups represented with a general formula: R1-SO₂NHCONH-, where R1 is un-substituted aromatic group or aromatic group substituted by lower alkyl group, lower alkoxy group or halogen atom. Further, the heat-sensitive coloring layer contains at least one aromatic amide compound represented with a general formula: Ar1-CONH-Ar2, where Ar1 and Ar2 are un-substituted or 1-3 aryl groups, aryloxy group, aralkyl group, alkyl group, alkoxy group or the like.



(1)

(2)

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-297860

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示番号
B 4 I M 5/20 5/26		6956-2H 6956-2H	B 4 I M 5/ 19	1 0 8 1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 1 P D (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平5-163796

(22)出願日 平成5年(1993)4月14日

(71)出願人 000122208

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 登堀 秀隆

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社中央研究所内

(72)発明者 岩崎 品子

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外3名)

(54)【発明の名称】 感熱記録体

(57)【要約】

【目的】 感熱記録体の発色性能を高めると共に、耐油性、耐可塑剤性を向上させ、それによって発色画像の長期安定性を高める。

【構成】 感熱記録体の感熱発色層に染料前駆体と共に顔色剤として、一般式：

$$R_1 - SO_2NHCONH - \quad (I)$$

(R₁ は無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子により置換された芳香族基。)で表されるアリールスルホニルアミノウレイド基を1個以上有する化合物を含み、かつ、前記の感熱発色層がさらに一般式：

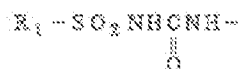
$$Ar_1 - CONH - Ar_2 \quad (II)$$

(Ar₁、Ar₂ はそれぞれ独立に無置換、又は1〜3個のアリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキル基、アルコキシ基、トリハロゲンメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基で置換されたフェニル基又はナフチル基。)で表わされる芳香族アミド化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録体。

【特許請求の範囲】

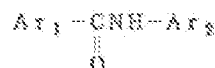
【請求項1】 シート状基体と、このシート状基体の少なくとも一面に形成され、かつ、無色又は淡色の染料前駆体と、加熱下に反応してこれを発色させる顕色剤を含む感熱発色層を有し、前記顕色剤が下記一般式(1)：

【化1】



(ただし、 R_1 は無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基、及びハロゲン原子から選ばれた少なくとも1員により置換された芳香族基を表す。)によって表されるアリールスルホニルウレイド基を1分子中に1個又はそれ以上有する化合物を含み、かつ、前記の感熱発色層がさらに下記一般式(11)

【化2】



(ただし、 Ar_1 、 Ar_2 はそれぞれ独立に無置換、又は1～3個のアリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキル基、アルコキシ基、トリハロゲノメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基で置換されたフェニル基又はナフチル基を表す。)によって表わされる芳香族アミド化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱によって発色画像を形成する感熱記録体、特に一旦発色した画像の消色が無く、記録画像の保存安定性に優れ、かつ記録速度の高い感熱記録体に関するものである。さらに詳しくは、記録の長期保存性が良好であって、同時に記録画像の耐水性、耐油性、耐可塑性性に優れ、画像記録紙、キャッシュディスプレイ用紙、乗車券、定期券、POSラベル等のラベル、プリペイドカード等のカード及び通行券などに有用な感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録体は、一般に紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に電子供与性ロイコ染料のような発色性物質と電子受容性のフェノール性化合物等の有機酸性物質のような顕色性物質を主成分とする感熱発色層を設けてなり、それらを熱エネルギーによって反応させて記録画像を得ることができる。このような感熱記録体は特公明43-4160号、特公明45-14039号、及び特開明48-27736号などの各公報に開示されており、広く実用化されている。

【0003】 感熱記録体は、記録装置がコンパクトで安価でかつ保守が容易であることから、電子計算機のアウトプット、ファクシミリ、自動券発機、科学計測器のプ

リンター、あるいはCRT医療計測用のプリンター等に広範囲に使用されている。しかし、支持体上に発色性染料物質、顕色性物質及び結着剤を有効成分とする感熱発色層を塗工した従来のいわゆる染料型感熱記録体においては、発色反応が可逆的であるため、発色画像が経時的に消色することが知られている。この消色は曝光、高温、高温雰囲気下に加湿され、さらに水中での長時間の放置、サラダオイルのような油、可塑剤との接触によって著しく進行し、画像は読み取り不可能なレベルまで消色してしまう。

【0004】 通常無色ないし淡色のラクトン環化合物を主とする染料を使用する発色系を用いつつ、この消色現象を抑制するために数多くの技術が開示されてきた。例えば特開明60-78782号、特開明59-167292号、特開明59-114096号、特開明59-93387号の各公報に見られるようなフェノール系酸化防止剤を感熱発色層中に配合したもの、また、特開明56-146794号公報に見られるような疎水性高分子化合物エマルジョン等を保護層に使用したもの、あるいは、特開明58-109189号公報に見られるように感熱発色層上に水溶性高分子化合物又は、疎水性高分子化合物エマルジョンを中間層として設け、その上に疎水性高分子化合物を樹脂成分とする油性塗料による表面層を設けたもの、また特開明62-164579号公報に見られるようなフェノール系顕色剤にエポキシ化合物を併用したもの、さらには特開明62-169681号公報に見られる特定のサリチル酸誘導体の金属塩を顕色剤として用いるもの等が知られている。

【0005】 前述のフェノール系酸化防止剤を配合した感熱発色層においては、それが無い場合の画像に比べ、耐油性（例えばサラダオイルを発色面に接触させた場合の一定時間後の画像濃度の保存率）、耐可塑性性（可塑剤を含有したラップフィルム等を発色面に接触させた場合の一定時間後の画像濃度の保存率）などについては改良が認められない。一方、保護層、表面層を設けた感熱記録体は、油、可塑剤との短時間の接触に対しては画像の消色が抑制されるが、長時間の接触での消色は避けられず、上記問題点に対する本質的な解決策とはいえない。

【0006】 また、フェノール化合物とエポキシ化合物を併用したものでは、加熱発色操作をしてから発色画像が安定化されるまでに比較的長い時間が必要であり、例えば発色直後に発色画像にサラダオイルを塗布したり、可塑剤と接触させると発色画像はそのかなりの部分が消色してしまう。さらに、特定のサリチル酸金属塩を用いるものは、画像保存性は改良されるが、耐熱試験における白紙部の発色が見られ、また、有効な特定のサリチル酸の化学構造が複雑で高価であるという欠点を有する。さらに、一般に高保存性を有する感熱記録体は、添加剤を入れたり、やや特殊な発色材料を用いざるを得ないた

め、比較的感度が低いという欠点を有することが多い。

【0007】

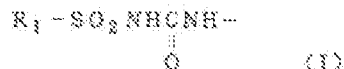
【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの課題点を解決し、耐油性、耐可塑剤性等の発色画像の長期保存性に優れ、かつ感度の高い感熱記録体を提供しようとするものである。本発明は、例えば自動券売機用感熱記録型の乗車券として使用できるのみならず、保存性を必要とする回数券や定期券などへの使用、可塑剤や油剤との接触が避けられないポリ塩化ビニルフィルムで包装した食品の包装面に貼付けるPOS用バーコードシステム用のラベルとして適するばかりでなく、高感度を要求される長期保存用のファクシミリ用紙やワープロ用紙、また、CRT用画像プリンター用紙としても利用できる感熱記録体を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、発色画像の保存安定性の高い感熱記録紙で、しかも高感度な特性を有するものを開発すべく検討し、その結果、アリールスルホニルウレイド基含有化合物を顔色剤とし、特定のスルホアミド化合物の少なくとも1種を増感剤として併用することにより前記目的が達成できることを発見し、本発明を完成するに至った。

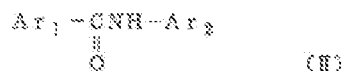
【0009】本発明の感熱記録体は、シート状基体と、このシート状基体の少なくとも一面に形成され、かつ、無色又は淡色の染料前駆体と、加熱下に反応してこれを発色させる顔色剤とを含む感熱発色層を有し、前記顔色剤として下記一般式(1)

【化3】



(ただし、R₁は無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれた少なくとも1員により置換された芳香族基を表す。)によって表されるアリールスルホニルウレイド基を1分子中に1個又はそれ以上有する化合物を含み、かつ、前記の感熱発色層がさらに下記一般式(II)

【化4】



(ただし、Ar₁、Ar₂はそれぞれ独立に無置換、又は1〜3個のアリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキル基、アルコキシ基、トリハロゲンメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基で置換されたフェニル基又はナフチル基を表す。)によって表わされる芳香族アミド化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とするものである。

【0010】一般式(II)で表される芳香族アミド化合物のうちの一部の化合物を2、2-ビス(4-ヒドロキ

シフェニル)プロパン(ビスフェーノールA)によって代表されるフェノール性顔色剤の熱可融性物質として使用することは、特公昭66-21075号、特開昭58-104793号の各公報等により公知であるが、フェノール性顔色剤とこれらの熱可融性物質を組み合わせたものは白色度が低く、長期保存において地かぶりを生じやすいという欠点を有する。また、得られる発色画像の保存性が悪く、油や可塑剤との接触により短時間の内に消色してしまうという欠点も有する。

【0011】

【作用】本発明において顔色剤として用いられる式

(1)のアリールスルホニルウレイド基を1個以上有する化合物は、フェノール性の水酸基、あるいはカルボキシル基などの酸性官能基を有しないが、塩基性のロイコ染料に対し、強い顔色能力を有する。これは式(1)のアリールスルホニルウレイド基中の尿素基が、それに隣接するスルホニル基により活性化されているためと理解される。

【0012】式(1)のアリールスルホニルウレイド基を1個以上有する化合物を具体的に例示すれば下記の通りである。1個のアリールスルホニルウレイド基を有するものとしては、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素(融点165℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-メトキシフェニル)尿素(融点155℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(o-トリル)尿素(融点148℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(m-トリル)尿素(融点184℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-トリル)尿素(融点149℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-n-ブチルフェニル)尿素、N-(p-トルエンスルホニル)-N', N'-ジフェニル尿素(融点159℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(o-クロロフェニル)尿素(融点180℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(m-クロロフェニル)尿素(融点193℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(2, 4-ジクロロフェニル)尿素、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-メチル-N'-フェニル尿素(融点155℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-ベンジル尿素(融点177℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(1-ナフチル)尿素(融点124℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(1-(2-メチルナフチル))尿素、N-(ベンゼンスルホニル)-N'-フェニル尿素(融点153℃)、N-(p-クロロベンゼンスルホニル)-N'-フェニル尿素、N-(o-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-メチル尿素(融点172℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-エチル尿素(融点141℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(2-フェノキシエチ

ル)尿素(融点191℃)、N、N'-ビス(p-トルエンスルホニル)尿素(融点155℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(o-ジフェニル)尿素(融点148℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-エトキシカルボニルフェニル)尿素、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-ブチル尿素(融点126℃)、N-(p-クロロベンゼンスルホニル)-N'-プロピル尿素(融点127℃)、N-(p-メトキシベンゼンスルホニル)-N'-フェニル尿素(融点149℃)などを挙げることができる。

【0013】また、2個以上のアリールスルホニルウレイド基を有するものとしては、ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ケトン、1,2-ビス

[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]エタン、1,1,6,6-テトラ[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ヘプタン、1,5-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-3-オキサペンタン、1,5-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-3-チオペンタン、1,3-ビス

[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-2-プロパノン、1,5-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-3-(2'-[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]エチル)-3-アザペンタン、1,3-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド-N-メチル]-ベンゼン、1,4-ビス

[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド-N-メチル]-ベンゼン、4,4'-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-ジフェニルメタン、4,4'-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-ジフェニルメタン、4,4'-ビス(1-ナフタレンスルホニルウレイド)-ジフェニルメタン、2,2-ビス[4'-4'-[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]フェニル]プロパン、1,2-ビス[4'-[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]メチル]フラン、1,3-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ベンゼン、1,4-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ベンゼン、1,5-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ナフタレン、1,8-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ナフタレン、4,4'-ビス

[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-ジフェニルエーテル、3,3'-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-ジフェニルスルホン、4,4'-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-ジフェニルスルホン、2,4-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]トルエン、2,6-ビス

[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]トルエ

ン、4,4'-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-ジフェニルスルフィド、3,4'-ビス[N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]-ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いられてもよく、あるいはその2種以上を混合して用いてもよい。

【0014】本発明の式(I)で表される熱可塑性物質の融点は60~180℃であることが好ましい。融点が60℃未満では、感熱記録体製造時に望まない発色反応を誘起したり、得られる感熱記録体の白色度が低下したりする欠点が見られることがある。また融点が180℃を超える場合は、高感度な感熱記録体を得るのが困難となりやすい。本発明に用いられる式(I)で表される芳香族アミド化合物を具体的に例示すれば下記の通りである。

【0015】ベンズアニリド(融点164℃)、2-メチルベンズアニリド(融点127℃)、ベンズ-m-トリイダイド(融点125℃)、ベンズ-p-トリイダイド(融点181℃)、ベンズ-o-トリイダイド(融点143℃)、ベンズ-o-アニシダイド(融点66℃)、ベンズ-p-アニシダイド(融点158℃)、4-メチルベンズ-o-アニシダイド(融点75℃)、ベンズ-p-フェネチダイド、ベンズ-o-フェネチダイド(融点56℃)、ベンズ-2'-クロロアニリド(融点165℃)、ベンズ-3'-クロロアニリド(融点118℃)、ベンズ-4'-クロロアニリド(融点195℃)、4-メチルベンズ-3'-クロロアニリド(融点119℃)、3-メチルベンズ-4'-クロロアニリド(融点96℃)、3-メチルベンズ-3'-クロロアニリド(融点94℃)、4-メチルベンズ-3'-トリフロロメチルアニリド(融点101℃)、3-メチルベンズ-3'-トリフロロメチルアニリド(融点100℃)、ベンズ-3'-トリフロロメチルアニリド(融点111℃)、3-プロモベンズ-o-アニシダイド(融点113℃)、4-ニトロベンズ-o-アニシダイド(融点146℃)、3-ニトロベンズ-m-アニシダイド(融点123℃)、ベンズ-3'-メチル-o-アニシダイド(融点101℃)、ベンズ-4'-クロロ-5'-メチル-o-アニシダイド(融点85℃)、ベンズ-5'-メチル-4'-ニトロ-o-アニシダイド(融点123℃)、ベンズ-2',4'-ジメトキシアニリド(融点173℃)、ベンズ-4'-クロロ-p-フェネチダイド(融点171℃)、ベンズ-5'-メチル-4'-ニトロ-o-フェネチダイド(融点158℃)、ベンズ-4'-クロロ-2',5'-ジエトキシアニリド(融点132℃)、ベンズ-2'-クロロ-p-トリイダイド(融点139℃)、4-クロロベンズ-p-トリイダイド(融点73℃)、2-メチルベンズ-o-トリイダイド(融点140℃)、2,4,6-トリメチルベンズ-p-トリイダイド(融点173

℃)、2, 4, 6-トリメチルベンズ-*o*-トリイダイド(融点124℃)、ベンズ-4'-クロロ-*o*-トリイダイド(融点171℃)、2-メチルベンズ-4'-クロロ-*o*-トリイダイド(融点182℃)、2-クロロベンズ-2'-クロロアニリド(融点100℃)、*o*-ナフト-2'-クロロアニリド(融点105℃)、2-クロロベンズ-3'-クロロアニリド(融点129℃)、2-クロロベンズ-4'-クロロアニリド(融点121℃)、2-メチルベンズ-4'-クロロアニリド(融点133℃)、3, 4-ジメチルベンズアニリド(融点108℃)、ベンズ-2', 3'-ジメチルアニリド(融点138℃)、ベンズ-2', 5'-ジメチルアニリド(融点147℃)、ベンズ-3', 4'-ジメチルアニリド(融点185℃)、ベンズ-2'-クロロ-5'-フェノキシアニリド(融点86℃)、3-ジメチルアミノベンズアニリド、2-フェニルベンズアニリド、2-ベンジルベンズアニリド、*N*-(1-ナフチル)ベンズアミド等が挙げられる。本発明の芳香族アミド化合物はアリールカルボニルクロライドとアリールアミンとの反応により容易に合成することができる。

【0016】本発明で染料前駆体として使用されるロイコ染料としてはトリフェニルメタン系、フルオラン系、ジフェニルメタン系化合物等が挙げられ、従来公知のものから選ぶことができる。例えば、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、クリスタルバイオレットラクトン、3-(*N*-エチル-*N*-イソベンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(*o*, *p*-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(*N*-エチル-*N*-*p*-トリイゾノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(*N*-シクロヘキシル-*N*-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(*o*-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(*m*-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン、および3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-(*N*-エチル-*N*-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-(*p*-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(*m*-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(*o*-クロロアニリノ)フルオラン、及び3-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等から選ばれた1個以上を用いることができる。

【0017】また、本発明の感熱発色剤は、さらに少な

くとも1個のエポキシ環を有する芳香族化合物及び/又は少なくとも1個のアジリジニル基を有する芳香族化合物を含むことができる。それら化合物の例は、特開昭62-164579号、特開平2-220885号、特開平2-255376号の各公報などに記載されているが、具体的には例えば以下のような化合物を挙げることができる。

【0018】4, 4'-ビス(2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス(4'- (2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、1, 4'-ビス(2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)ベンゼン、4-(2'-メチル-2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-(2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)-4'-(*p*-メチルベンジルオキシ)ジフェニルスルホン、エポキシ化オルトノボラッククレゾールレジン、4, 4'-ビス(2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(2'', 3''-エポキシプロピルアミノ)ジフェニルメタン、ビス(2'', 3''-エポキシプロピル)-4, 4'-メチレンジベンゾエート、4, 4'-ビス(2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、2, 6-ビス(2'', 3''-エポキシプロピルオキシ)ナフタレン、ビス(2, 3-エポキシプロピル)テレフタレート、2, 4-ビス(1-アジリジニルカルボニルアミノ)トルエン、ビス(4-(1-アジリジニルカルボニルアミノ)フェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-(1-アジリジニルカルボニルアミノ)フェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-(1-アジリジニルカルボニルオキシ)フェニル)プロパン、1, 4-ビス(1-アジリジニルカルボニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(1-アジリジニルカルボニル)ベンゼン。

【0019】また、本発明においては、所望の効果を阻害しない範囲でフェノール類又は有機酸からなる従来公知の顔色剤を本発明の式(1)のアリールスルホニルウレイド基を1個以上有する化合物と併用することができる。これら従来の顔色剤は、例えば、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス(1-メチル-1-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-メチル-1-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル)ベンゼン、ジヒドロキシフェニルエーテル(特開平1-180382号公報)、*p*-ヒドロキシアニソ酸ベンジル(特開昭52-140483号公報)、ビスフェノールS、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン(特開昭60-13852号公報)、1, 1'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)シク

【0023】本発明の感熱記録体の感熱発色層は、主にロイコ染料と顔色剤としての上記式(1)のアリールスルホニルウレイド基を1個以上有する化合物と、熱可逆性物質としての式(1f)の芳香族アミド化合物を含むものである。感熱発色層は、さらに、必要に応じて、次の

10 キン基を有する化合物及び／又はアジリジニル基を有する化合物、従来公知のフェノール系あるいは有機酸系顔色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、又はワックス類を含むことができる。また、有機又は無機顔料類を含んでいることが好ましい。さらに、これらの成分を支持体に固着するためのバインダーを含むものである。

【0024】感熱発色層における上記ロイコ染料の感熱発色層中の含有率は、一般に感熱発色層の乾燥重量の5〜20重量%であることが好ましく、本発明の式(I)のアリールスルホニルウレイト基を1個以上有する顯色剤の含有率は一般に5〜50重量%であることが好ましい。含有率が5重量%未満では顯色能力に不足をきたし、50重量%を超えて入れても顯色能力が飽和して格別の改善は見られず、経済的に不利となることがある。

20) 本発明の式(II)の芳香族アミド誘導体である熱可逆性化合物は、感熱発色層の重量に対し5〜50重量%であることが好ましい。5%未満の添加では増感効果が小さく、50%を超えて添加しても増感効果は飽和し、さらなる感度の上昇は望めない。

【0025】感熱発色層に、エポキシ化合物あるいはノ及びアンリジン化合物が含まれる場合、その含有率は感熱発色層の重量に対し1〜30重量%であることが好ましい。酸化防止剤又は紫外線吸収剤が含まれる場合、その含有率は1〜10重量%であることが好ましい。従来公知のフェノール系あるいは有機酸系顔色剤が併用される場合、その含有率は5〜40重量%であることが好ましく、また従来公知の増感剤が併用される場合、その含有率は10〜40重量%が好ましい。ワックス類、白色顔料が感熱発色層に含まれる場合、その含有率はそれぞれ2〜20重量%、2〜50重量%であることが好ましく、またバインダーの含有率は一般に5〜20重量%である。

【0026】上記の有機又は無機の顔料としては、例えば炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、焼成クレー、タルク、および表面処理された炭酸カルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素—ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、及びポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末などを挙げることができる。またワックス類としては、例えば、パラフィン、アミド系ワックス、ビスイミド系ワックス、高級脂肪酸の金属塩など公知のものを用いることができる。

【0027】前記バインダーについては、種々の分子量のポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチル

セルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、及びカゼインなどの水溶性高分子材料、並びに、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、及びスチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等の各々のラテックスを用いることができる。

【0028】本発明の感熱記録体に用いられるシート状基体は、紙、表面に顔料、ラテックスなどを塗工したコーテッド紙、ラミネート紙、ポリオレフィン系樹脂から作られた合成紙、プラスチックフィルムなどから選ぶことができる。このようなシート状基体の少なくとも1面上に、上記所要成分の混合物を含む塗布液を塗布し、乾燥して感熱記録体を製造する。塗布量は、塗布液層が乾燥した状態で1~15 g/m²が好ましく、2~10 g/m²が特に好ましい。本発明の感熱記録体において、その感熱発色層上にさらに保護層、即ち層などのような被覆層を形成することもできる。

【0029】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。特に断らない限り、「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。

合成例1 4-メチルベンズ-3'-アジニド

滴下ロート、温度計、塩化カルシウム管をつけた100 mlの三口フラスコに13.6 gのp-アジニベンゼンと30 mlのピリジンを入れた。この溶液をマグネティックスターラーで攪拌しつつ、滴下ロートより17.0 gのp-トルオイルクロライドを反応液の液温が40℃を越えないように注意しつつ滴下した。滴下と共に発熱反応がおこり、次第に固体が析出してきて、やがては反応液全体が固化して攪拌が不可能となった。反応は2時間で終了した。反応系に塩酸酸性の水を加えて、固体を粉砕し、濾過により固体だけを取り出した。この固体をエタノールと水の混合溶液より再結晶を行ない25.7 gの白色結晶を得た。融点は75~76℃であった。NMR測定、質量分析及びIR測定により、得られた化合物が目的物であることを同定した。

※

分散液Aの調製

成 分	量 (部)
3-(N-イソペンチル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アジニノフルオラン	2.0
ポリビニルアルコール 10%液	1.0
水	7.0

上記組成物をサンドグラインダーを用い、平均粒径が1~50 μm以下になるまで粉砕した。

*【0030】合成例2 2-メチルベンズアジニド

滴下ロート、温度計、塩化カルシウム管をつけた100 mlの三口フラスコに11.2 gのアニリンと30 mlのピリジンを入れた。この溶液をマグネティックスターラーで攪拌しつつ、滴下ロートより18.5 gのp-トルオイルクロライドを反応液の液温が40℃を越えないように注意しつつ滴下した。滴下と共に発熱反応がおこり、次第に固体が析出してきて、やがては反応液全体が固化して攪拌が不可能となった。反応は2時間で終了した。反応系に塩酸酸性の水を加えて、固体を粉砕し、濾過により固体だけを取り出した。この固体をエタノールと水の混合溶液より再結晶を行ない2.4.1 gの白色結晶を得た。融点は127~129℃であった。NMR測定、質量分析及びIR測定により、得られた化合物が目的物であることを同定した。

【0031】

合成例3 4-メチルベンズ-3'-クロロアジニド

滴下ロート、温度計、塩化カルシウム管をつけた100 mlの三口フラスコに14.0 gのm-クロロアニリンと30 mlのピリジンを入れた。この溶液をマグネティックスターラーで攪拌しつつ、滴下ロートより17.0 gのp-トルオイルクロライドを反応液の液温が40℃を越えないように注意しつつ滴下した。滴下と共に発熱反応がおこり、次第に固体が析出してきて、反応液全体はスラリー状となった。反応は2時間で終了した。反応系に塩酸酸性の水を加えて、反応液を固化させた後、固体を粉砕し、濾過により固体だけを取り出した。この固体をエタノールと水の混合溶液より再結晶を行ない2.6.1 gの白色結晶を得た。融点は118~120℃であった。NMR測定、質量分析及びIR測定により、得られた化合物が目的物であることを同定した。

【0032】実施例1

下記操作により感熱記録紙を作成した。

顔料下塗り紙の調製

焼成クレイ（商標アンソレックス：ENGELHARD社製）8.5部を水32.0部に分散して得られた分散物にスチレン/ブタジエン共重合体エマルジョン（固形分5.0%）を4.0部、1.0%酸化でんぷん水溶液を5.0部混合して得た塗液を4.8 g/m²の原紙の上に乾燥後の塗布量が7.0 g/m²になるように塗工して、顔料下塗り紙を得た。

【0033】

【0034】

分散液Bの調製

成 分	量 (部)
N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素	20
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記組成物をサンドグラインダーを用い、平均粒径が1 μm 以下になるまで粉碎した。 *

* 【0035】

分散液Cの調製

成 分	量 (部)
4-メチルベンズ-o-アニシダイド	20
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記組成物をサンドグラインダーを用い、平均粒径が1 μm 以下になるまで粉碎した。

【0036】発色層の形成

上記A液60部、B液120部、C液120部、炭酸カルシウム顔料26部、25%ステアリン酸亜鉛分散液12部、30%パラフィン分散液10部、及び10%ポリビニルアルコール水溶液80部を混合、撹拌し、塗布液とした。この塗布液を、顔料下塗り紙の片面に、乾燥後の塗布量が5、0g/m²となるように塗布乾燥して感熱発色層を形成し、感熱記録紙を作成した。こうして得られた試料について、大倉電機(株)製のTHPMD(感熱記録紙印字試験機;京セラ(株)製サーマルヘッドを装着)を用い、印加電圧22V、ライン幅4ミリ秒において、パルス幅0、7ミリ秒で試料を発色させた。発色濃度はマクベス反射濃度計RD-914で測定し、これを記録感度を代表する値とした。さらに、東洋精機製熱線試験機を用い、温度70℃、圧力2、5kg/cm²で5秒間試料を加熱し、その際の発色濃度を上記濃度計で測定した。これを静発色特性と呼び、試料が比較的高温下でどの程度白地濃度を保つかの代表値とした。テスト結果を表1に示す。

【0037】実施例2

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、2-メチルベンズ-o-アニシダイドのかわりに4-メチルベンズアニリドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0038】実施例3

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズ-o-アニシダイドのかわりに4-メチルベンズ-3'-クロロアニリドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0039】実施例4

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズアニリドのかわりに2、4、6-トリメチルベンズ-o-トリイダイドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0040】実施例5

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Aの調製にあたり、3-(N-エチル-N'-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランのかわりに3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを用い、かつ、分散液Bの調製にあたり、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素のかわりにN-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-メトキシフェニル)尿素を用いた。テスト結果を表1に示す。

【0041】比較例1

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、発色層の形成において、分散液Cを混合しなかった。テスト結果を表1に示す。

【0042】比較例2

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズアニリドのかわりにp-ベンジルピフェニルを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0043】比較例3

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Bの調製にあたり、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素のかわりに、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を用いた。テスト結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

15
表 1

	記録濃度 (D)	発色特性 (D)
	0.7ミリ秒	
実施例1	1.32	0.08
2	1.29	0.09
3	1.29	0.08
4	1.30	0.08
5	1.26	0.07
比較例1	0.72	0.07
2	1.02	0.08
3	1.33	0.14

【0045】前記の表1から明らかなように、アリールスルホニルアミノウレイド基を有する化合物を顔色料とする場合、一般式(II)で表される熱可塑性物質を用いると高い増感効果を示し、従来の顔色料の代表であるビスフェノールAに匹敵するほどの発色能力を持ち、かつ、白紙地かぶりの問題も生じない。また、ビスフェノールAに対しては優れた増感効果を有するP-ベンジルジフェニルよりも高い増感効果を示す。

【0046】実施例6

実施例1と同様の操作により、感熱紙を作成した。ただし、分散液Bの調製にあたり、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素のかわりに、4,4'-ビス(N-(p-トルエンスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタンを用いた。作成した試料について、大倉電機(株)製のTHFMD(感熱記録紙印字試験サーマルヘッド:京セラ(株)製サーマルヘッドを装載)を用い、印加電圧2.2V、ライン幅4ミリ秒において、パルス幅0.7ミリ秒と1.0ミリ秒で試料を発色させた。発色濃度はマクベス反射濃度計RD-914で測定し、パルス幅0.7ミリ秒での発色濃度を記録濃度を代表する値とした。また、1.0ミリ秒のパルス幅で発色させた試料に、発色後30分以内にサラダオイル及びジブチルフタレート(DOP:代表的可塑剤)を塗布し、室温で30分間放置後、過剰のオイル又は可塑剤を試き取り、残存画像濃度をマクベス反射濃度計で測定し、以下*

分散液Dの調製

成 分	量(部)
4,4'-ビス(N-(p-トルエンスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタン	12
N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素	8
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記組成物をサンドグラインダーを用い、平均粒径が1-50 μm以下になるまで粉碎した。実施例6と同様の操作を

*の式に従って画像保存率を算出した。

$$\text{画像保存率(\%)} = \frac{\text{残存画像濃度}}{\text{塗布前の発色濃度}} \times 100$$

【0047】実施例7

実施例6と同様の操作を行なった。ただし、分散液Bの調製にあたり、4-メチルベンズ-6-アニシダイドのかわりに4-メチルベンズアニリドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0048】実施例8

10 実施例6と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズ-6-アニシダイドのかわりに4-メチルベンズ-3'-クロロアニリドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0049】実施例9

実施例6と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズアニリドのかわりに2,4,6-トリメチルベンズ-6-トリイダイドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0050】実施例10

20 実施例6と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズアニリドのかわりにベンズ-4'-クロロ-5'-メチル-6-アニシダイドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0051】実施例11

実施例6と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズアニリドのかわりに4-メチルベンズ-3'-トリプロロメチルアニリドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0052】実施例12

30 実施例6と同様の操作を行なった。ただし、分散液Aの調製にあたり、3-(N-イソベンチル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランのかわりに3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを用い、かつ、分散液Bの調製にあたり、4,4'-ビス(N-(p-トルエンスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタンのかわりに4,4'-ビス(N-(p-トルエンスルホニル)ウレイド)ジフェニルエーテルを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0053】実施例13

行なった。ただし、感熱層を形成する際、分散液Bの変

わりに上記分散液Dを用いた。テスト結果を表2に示す。 *

【0054】実施例1.4.

分散液Eの調製

成 分		量 (部)
4, 4'-ビス (N' - (p-トルエンスルホニル) ウレイド) ジフェニルメタン		12
N - (p-トルエンスルホニル) - N' -ブチル尿素		8
ポリビニルアルコール 10%液		10
水		70

上記組成物をサンドグラインダーを用い、平均粒径が1

μm以下になるまで粉砕した。実施例6と同様の操作を行なった。ただし、感熱層を形成する際、分散液Bのか

わりに上記分散液Eを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0055】比較例4.
実施例6と同様の操作を行なった。ただし、発色層の形成において、分散液Cを混合しなかった。テスト結果を表1に示す。

実施例6と同様の操作を行なった。ただし、分散液Bの調製にあたり、4, 4'-ビス (N' - (p-トルエンスルホニル) ウレイド) ジフェニルメタンのかわりに、2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) を用いた。テスト結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

表 2

	記 録 濃 度		画像保存率 (%)	
	0.7ミリ秒	1.0ミリ秒	サラダオイル	DOP
実施例6	1.06	1.31	101	87
7	1.11	1.39	99	88
8	1.14	1.38	100	87
9	1.15	1.35	101	89
10	1.13	1.40	99	84
11	1.16	1.39	97	85
12	1.04	1.30	100	84
13	1.26	1.44	93	61
14	1.29	1.45	92	62
比較例4	0.24	1.10	112	88
5	1.33	1.37	22	19

【0058】前記の表2から明らかなように、フェノール性顔色剤の代表であるBPAと本発明の熱可融性物質を組み合わせたものは、耐油性、耐可塑性が全くないのに対し、本発明のアリールスルホニルウレイド基を有する化合物と本発明の熱可融性物質を組み合わせたものは耐油性、耐可塑性に優れている。

【0059】

【発明の効果】本発明の感熱記録体は、その感熱発色層

中に、顔色剤として、1分子中に1個以上のアリールスルホニルウレイド基を有する化合物と増感剤として特定の芳香族アミド化合物の少なくとも1種を含んでいる。このため、アリールスルホニルウレイド基が1個の顔色剤を含む感熱発色層は従来の顔色剤よりも発色性能が優れている。また、2個以上のアリールスルホニルウレイド基を有する顔色剤を含む感熱発色層は、発色直後より高い耐油性、耐可塑性を示す。